

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-001106

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl.

C08F 8/00

(21)Application number : 03-156531

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 27.06.1991

(72)Inventor : HAYASHIFUJI KATSUHIKO
SUZUKI YOICHI
KIMURA YOSHITOMO
YOSHIMATSU AKIRA

(54) PRODUCTION OF HYDROPHILIC CROSSLINKABLE POLYMER FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject fine particles useful as a spacer for liquid crystal display having excellent adhesion to electrode panel face and capable of preventing damage of polyimide oriented film by linking a polyethylene glycol to the surface of crosslinkable polymer particles using a specific method.

CONSTITUTION: (A) Crosslinkable polymer fine particles having a reactive functional group on at least the surface is reacted with (B) (modified) polyethylene glycol having a reactive group capable of reacting with the functional group of fine particles (A) by heating both components at 24-48hr under reflex to provide the objective fine particles. The fine particles (A) are e.g. obtained by subjecting a functional group-containing monomer such as glycidyl (meth) acrylate to suspension polymerization with a styrene-based monomer such as styrene or a (meth)acrylic acid ester-based monomer such as methyl (meth) acrylic and a crosslinkable monomer such as a divinyl benzene selected according to uses.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3128266

[Date of registration] 10.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-06344

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.04.2000

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-1106

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 F 8/00

識別記号

M F V

庁内整理番号

8016-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平3-156531

(22)出願日

平成3年(1991)6月27日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 林藤 克彦

和歌山県海南市名高180番の1

(72)発明者 鈴木 陽一

和歌山県海南市名高180番の1

(72)発明者 木村 芳友

和歌山県那賀郡那賀町平野177の2

(72)発明者 吉松 明

和歌山県和歌山市弘西674-50

(74)代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 親水性架橋重合体微粒子の製造方法

(57)【要約】

【構成】 少なくとも表面に反応性官能基を有する架橋重合体微粒子とこれら官能基と化学反応を起こし得る反応性基を有する変性又は未変性ポリエチレングリコールを反応させて親水性架橋重合体微粒子を得る。

【効果】 電極パネル面への付着性に優れ、ポリイミド配向膜の損傷を防止でき、液晶表示用スペーサとして好適な架橋性重合体微粒子を提供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも表面に反応性官能基を有する架橋重合体微粒子とこれら官能基と化学反応を起こし得る反応性基を有する変性又は未変性ポリエチレングリコールを反応させることを特徴とする親水性架橋重合体微粒子の製造方法。

【請求項2】 架橋重合体微粒子の反応性官能基がエポキシ基、水酸基、カルボン酸基から選ばれる少なくとも1種類の官能基である請求項1記載の親水性架橋重合体微粒子の製造方法。

【請求項3】 変性又は未変性ポリエチレングリコールの反応性基が、エポキシ基、水酸基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物残基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれるものである請求項1又は2記載の親水性架橋重合体微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は親水性架橋重合体微粒子の製造方法に関するものであり、特に液晶表示パネル用のスペーサとして好適な親水性架橋重合体微粒子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、液晶表示パネルにおいてはパネルの平行度を維持するため、無機ないし有機の所定の要求性能を満たした粒子が液晶表示パネル用スペーサとして用いられている。この液晶表示パネル用スペーサとしての要求性能には、1) 粒径分布が狭いこと、2) 強度が充分であること、3) 液晶パネル面への付着性が良好であること等が挙げられる。粒径分布や強度に関しては、液晶表示パネル用スペーサとしての基本的要求性能である。また、液晶表示パネル面への付着性が必要である理由としては、パネル作成時において液晶中でスペーサが移動すると、電極パネル面上にあるポリイミド配向膜を傷つけ、その部分の液晶配向が阻害されるといったことが挙げられる。

【0003】 これらの性能のうち粒径分布や強度に関しては、種々の改良方法が試みられておりほぼ満足のいくレベルに達しているが、液晶表示パネル面への付着性に関しては満足な性能のものは得られていなかった。また、従来の有機系液晶表示パネル用スペーサは強度を維持するため疎水性の高分子から構成される場合が多く、そのためパネル面へのスペーサの散布は主にフロン系の有機溶媒分散系に行われてきた。しかしながら、近年高まりつつある地球環境への影響を考慮すると、これらフロン系の有機溶剤の使用は好ましいものではなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記のような従来技術の欠点を解決し電極パネル面への付着性に優れた有機系液晶表示パネル用スペーサについて鋭意検

討を重ねた結果、架橋重合体微粒子の表面にポリエチレングリコールを化学結合させて親水化することによりポリイミド膜への付着性が著しく向上すること、さらには水に対する分散性が著しく向上することを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、少なくとも表面に反応性官能基を有する架橋重合体微粒子とこれら官能基と化学反応を起こし得る反応性基を有する変性又は未変性ポリエチレングリコールを反応させることを特徴とする親水性架橋重合体微粒子の製造方法を提供するものである。

【0005】 本発明における架橋重合体微粒子の反応性官能基としては、エポキシ基、水酸基、カルボン酸基から選ばれる少なくとも1種類の官能基が挙げられる。本発明に用いられる少なくとも表面に官能基を有する架橋重合体微粒子は、上記の如き官能基を有する単量体〔例えば、エポキシ基：グリシジル（メタ）アクリレート、水酸基：ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルボン酸基：（メタ）アクリル酸〕と、用途に応じて、スチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン等のスチレン系モノマーや（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸エステル系モノマーと、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の架橋性単量体とを懸濁重合、シード重合等の方法で反応させることにより得ることができるが、これらの単量体に限定されるものではなく、また、2種以上混合して用いることが可能である。また、少なくとも表面に官能基を有する架橋重合体微粒子の別の製造方法として、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のハロヒドリン誘導体を構成単量体とする架橋重合体微粒子のアルカリ処理によるエポキシ基の導入、p-t-ブトキシスチレン等を構成単量体とする架橋重合体微粒子の加水分解による水酸基の導入、メチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート等を構成単量体とする（メタ）アクリル酸エステル系架橋重合体微粒子の加水分解によるカルボン酸基の導入等、架橋重合体微粒子を化学処理し、官能基を導入する方法も用いることができる。

【0006】 上記の如き架橋重合体の構成単位となる単量体は、単独又は2種以上混合して用いることが可能である。エポキシ基、水酸基、カルボン酸基等の官能基を有する単量体と、前記の官能基を有しない単量体及び架橋性単量体との重量比は、1/99~50/50であることが好ましい。官能基を有する単量体の割合が1重量%未満の場合には、官能基の量が少なくなり変性又は未変性ポリエチレングリコールとの結合による本発明の効果の発現が小さくなり、また、50重量%を越える場合には架橋重合体微粒子に占める架橋性単量体の割合が必然的に少なくなる結果、粒子の強度が十分ではなく、液晶表示

パネルに組み込んだ場合、表示の際に色むらの発生原因となりそれぞれ好ましくない。これらの架橋重合体微粒子の平均粒子径は、目的、液晶表示パネルの種類によって異なるが、通常5〜10 μ m程度である。なお、粒子径分布が広い架橋性重合体微粒子を液晶表示パネルに組み込んだ場合には、パネル内の2枚の透明電極の間隔を一定に保つことができず表示の際に色むらの発生原因となるため、粒径分布の標準偏差がその粒子径の20%以下であることが好ましい。

【0007】本発明に用いることのできる変性又は未変性ポリエチレングリコール（以下、PEGと略記する）は上記架橋重合体微粒子の官能基と化学反応を起こし得る反応性基を有するが、このような反応性基としては、エポキシ基、水酸基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物残基、アミノ基、イソシアネート基から選ばれるものが挙げられる。このような変性又は未変性PEGの中で、両末端に上記反応性基を有する変性又は未変性PEGは工業的に製造されており、エポキシ変性：エポキシPEG #400、#100 [SR-8EG SR-2EG 阪本薬品工業（株）製]、カルボン酸変性：PEO #400 酸、PEO #1000酸、PEO #4000酸 [川研ファインケミカル（株）製]、アミノ変性：PEO #400 アミン、PEO #6000アミン [川研ファインケミカル（株）製] 等のものを用いることができる。両末端イソシアネート変性PEGについては、市販のPEGを例えばTDI（トリレンジイソシアネート）あるいはMDI（4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）などで処理することにより容易に合成することができる。また片末端に上記反応性基を有する変性PEGは、市販のモノメトキシポリエチレングリコール（アルドリッチ社製）を例えば無水コハク酸と反応させカルボン酸基を導入する方法、ハロゲン化処理の後アンモニアガスと反応させアミノ基を導入する方法等、片末端に水酸基を有するPEGを公知の方法により変性処理することにより容易に得ることができる。さらにカルボン酸基は、塩化チオニルで処理することによりカルボン酸塩化物へ誘導することが可能である。

【0008】本発明において用いることのできる変性又は未変性PEGの分子量としては、エチレンオキシド付加モル数でいえば、2モル以上250モル以下であることが好ましく、付加モル数が2モル未満では親水性が不足し、本発明の効果の発現が小さくなり、また250モルを超えると反応性が低下する。また、プロピレンオキシドとの共重合体であってもよい。本発明においては、架橋重合体微粒子の表面に存在する官能基によって片末端及び／又は両末端変性又は未変性PEGの反応性基を適宜選択する必要がある。例えば使用する架橋重合体微粒子の表面に存在する官能基が、1)エポキシ基の場合：PEGの反応性基は水酸基、カルボン酸基、アミノ基であり、2)水酸基の場合：PEGの反応性基は、エポキシ

基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物残基、イソシアネート基であり、3)カルボン酸基の場合：PEGの反応性基はエポキシ基、水酸基、アミノ基であることが、穏和な条件で表面処理を行えるため好ましい。

【0009】本発明において、架橋重合体微粒子と、変性又は未変性PEGとの反応割合は、架橋重合体微粒子の反応性官能基とPEGの変性基の組み合わせ及びこれら官能基の導入量により異なるが、基本的には架橋重合体微粒子の重量で約10倍量の上記変性又は未変性PEGを用い、ジオキサンやトルエン等の不活性溶媒中、還流条件で、24〜48時間程度加熱して反応させることにより、親水性架橋重合体微粒子を得ることができる。ここで得られる親水性架橋重合体微粒子は、メタノール等の溶媒に希釈分散させ、濾別し、更に水洗及び／又は溶剤洗浄の後、噴霧乾燥、減圧乾燥等の通常的手段によって粉体として単離することができる。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部は重量部を示す。

参考例1（水酸基含有架橋重合体微粒子の合成）

グリセロールモノメタクリレート（日本油脂（株）製、ブレンマーGLM）20部、エチレングリコールジメタクリレート（東京化成（株）製）10部、ジビニルベンゼン（純度55%）70部を用いて懸濁重合を行い、分級操作を施し平均粒径10 μ m、標準偏差が1.8 μ mである架橋重合体微粒子を得た。得られた微粒子をイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して架橋重合体微粒子を得た。

【0011】参考例2（エポキシ基含有架橋重合体微粒子の合成）

グリシジルメタクリレート（東京化成（株）製）40部、ジビニルベンゼン（純度55%）60部を用いて懸濁重合を行い、分級操作を施し平均粒径7.8 μ m、標準偏差が1.5 μ mである架橋重合体微粒子を得た。得られた微粒子をイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して架橋重合体微粒子を得た。

【0012】参考例3（カルボン酸基含有架橋重合体微粒子の合成）

メタクリル酸（東京化成（株）製）10部、エチレングリコールジメタクリレート（東京化成（株）製）10部、ジビニルベンゼン（純度55%）80部を用いて懸濁重合を行い、分級操作を施し平均粒径6.9 μ m、標準偏差が1.3 μ mである架橋重合体微粒子を得た。得られた微粒子をイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して架橋重合体微粒子を得た。

【0013】実施例1

参考例2で得られた架橋重合体微粒子10部をジオキサン50部に分散させ、PEG #2000（アルドリッチ社製、MW 2000）50部を加えて、96時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散／洗浄しさらにイオン交換

水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、その液晶パネルへの付着性を以下の方法にて評価した。即ち、予め減圧乾燥した(60℃/24hr)液晶表示用スぺーサを0.5g秤量し、フロンS3-E(ダイキン工業(株)製)/イソプロパノール(和光純薬工業(株)製)=3/2(V/V)混合溶媒50mlに分散する。その中へポリイミド膜-ガラス(日産化学(株)製、サンエバー-150を10cm×5cmガラス板に100μm厚でコート後200℃/30分間焼結)を10秒間浸漬し、5分間室温で分散媒を蒸散させた。光学顕微鏡にて所定視野内の液晶スぺーサーの個数を測定した後、エアガン(1kg/cm²、口径1mm、距離9mm)で空気を10秒間ガラス板に吹き付け、所定視野内の液晶スぺーサーの個数を再測定した。吹き付け前後の個数変化から残存率を計算し付着性の評価を行った。その結果、この液晶表示用スぺーサは78.5%の残存率を示した。

【0014】実施例2

参考例2で得られた架橋重合体微粒子10部をジオキサン50部に分散させ、PEG#4000両末端カルボン酸(川研ファインケミカル(株)製、PEO#4000カルボン酸)50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散/洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スぺーサは82.9%の残存率を示した。

【0015】実施例3

参考例2で得られた架橋重合体微粒子10部をジオキサン50部に分散させ、PEG#6000両末端アミン(川研ファインケミカル(株)製、PEO#6000アミン)50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散/洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スぺーサは81.6%の残存率を示した。

【0016】実施例4

参考例1で得られた架橋重合体微粒子10部をジオキサン50部に分散させ、エポキシ変性PEG#400(SR-8EG、阪本薬品工業(株)製)50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散/洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スぺーサは85.4%の残存率を示した。

【0017】実施例5

参考例1で得られた架橋重合体微粒子10部をジオキサン50部に分散させ、PEG#4000両末端カルボン酸(川研ファインケミカル(株)製、PEO#4000カルボン酸)50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散/洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スぺーサは82%の残存率を示した。

【0018】実施例6

メトキシPEG#5000(アルドリッチ社製)250部、無水コハク酸4.5部を混合し、120℃にて48時間反応させた。得られたカルボキシ変性PEGの酸価は11.7KOH/g、水酸基価は2.2KOH/gでありほぼ定量的に反応していた。参考例1で得られた架橋重合体微粒子10部をジオキサン50部に分散させ、上記の方法で得たカルボキシ変性PEG50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散/洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スぺーサは79%の残存率を示した。

【0019】実施例7

PEG#1000(アルドリッチ社製)300部、TDI104.4部を混合し、60℃にて8時間反応させた。得られたイソシアネート変性PEGのイソシアネート(%)は5.69%、水酸基価は1.2KOH/gでありほぼ定量的に反応していた。参考例1で得られた架橋重合体微粒子10部をジオキサン50部に分散させ、上記の方法で得たイソシアネート変性PEG50部を加えて、50℃で48時間反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散/洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スぺーサは82.6%の残存率を示した。

【0020】実施例8

参考例3で得られた架橋重合体微粒子10部をトルエン50部に分散させ、エポキシ変性PEG#400(SR-8EG、阪本薬品工業(株)製)50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散/洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スぺーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スぺーサは90.1%の残存率を示した。

【0021】実施例9

参考例3で得られた架橋重合体微粒子10部をトルエン50部に分散させ、PEG#1000（アルドリッチ社製）50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散／洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スペーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スペーサは75.2%の残存率を示した。

【0022】実施例10

参考例3で得られた架橋重合体微粒子10部をトルエン50部に分散させ、PEG#6000両末端アミン（川研ファインケミカル（株）製、PEO#6000アミン）50部を加えて、48時間還流下反応させた。得られた微粒子をメタノールに分散／洗浄しさらにイオン交換水及び溶剤で洗浄

後、単離乾燥して親水性架橋重合体微粒子を得た。このようにして得られた親水性架橋重合体微粒子を液晶表示用スペーサとして用い、実施例1と同様の方法にて付着性の評価を行ったところ、この液晶表示用スペーサは91.6%の残存率を示した。

【0023】比較例1

本発明の方法による表面処理を施さずに、参考例1で得られた架橋重合微粒子の付着性評価を行ったところ、4.8%の残存率しか示さなかった。

10 【0024】

【発明の効果】上記実施例の結果からも明らかなように、本発明で得られる親水性架橋重合体微粒子は、電極パネル面への付着性に優れている。従って、ポリイミド配向膜の損傷を防止でき、液晶表示用スペーサとして好適である。